

Kapitel 5

Ru(0001) in einer Sauerstoffatmosphäre

Dieses Kapitel fasst die Resultate der Messungen an der reinen, nicht oxidierten Ru(0001)-Oberfläche zusammen. Unter UHV-Bedingungen beträgt die Sättigungsbedeckung mit Sauerstoff bei Raumtemperatur 0.5 ML. Ziel der Untersuchungen war es zu prüfen, ob beim Übergang zu Atmosphärendruck eine der bekannten Sauerstoffphasen gebildet wird oder neue Phänomene auftauchen.

Ruthenium kristallisiert in der hexagonal-dichtesten Kugelpackung, die (0001)-Oberfläche weist also fcc- und hcp-Lücken auf¹. Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Unter diesen Bedingungen chemisorbiert Sauerstoff dissoziativ auf hcp-Plätzen [89, 69, 90, 91] und bildet bei verschiedenen Bedeckungsgraden geordnete Strukturen, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden. Für die STM-Experimente wurde von einer solchen geordneten Sauerstoffstruktur im UHV ausgegangen und das Hochdruckverhalten beobachtet.

5.1 Bekannte Sauerstoffphasen auf Ru(0001)

In den ersten Untersuchungen am Adsorbatsystem O/Ru(0001), die mit LEED durchgeführt wurden [66], wurde eine (2×2) -Struktur beobachtet. Wegen der dreizähligen Symmetrie der hexagonalen Oberfläche kann dieses Beugungsmuster, das Abb. 5.1 zeigt, sowohl durch eine $O(2 \times 2)$ -Adlage als auch durch die Überlagerung dreier $O(1 \times 2)$ -Rotationsdomänen zustande kommen. Durch LEED-Messungen an gestuften Oberflächen, auf denen eine Rotationsdomäne unterdrückt ist, konnte zwischen einer (2×2) -Struktur bis zu einer Bedeckung von 0.25 ML und einer (1×2) -Struktur bis zu einer Bedeckung von 0.5 ML unterschieden werden [92]. Bei Raumtemperatur ist die Oberfläche bei dieser Bedeckung im UHV mit Sauerstoff gesättigt, wie jüngere STM-Untersuchungen [93] bestätigen.

¹Die fcc-Lücke befindet sich über einer Lücke in der zweiten Lage, die hcp-Lücke über einem Atom in der zweiten Lage.

| Bedeckungsgrad | Struktur | Bindungsenergie [eV] |
|-----------------|------------------|----------------------|
| $\theta = 0.25$ | (2×2) | 5.87 |
| $\theta = 0.5$ | (1×2) | 5.52 |
| $\theta = 0.75$ | $3O(2 \times 2)$ | 5.29 |
| $\theta = 1.0$ | (1×1) | 5.07 |

Tabelle 5.1: Geordnete Sauerstoffphasen auf Ru(0001). Im Ultrahochvakuum beträgt die Sättigungsbedeckung bei Raumtemperatur $\theta = 0.5$. Die Sauerstoff-Bindungsenergien sind theoretische Werte aus [70] und beziehen sich auf das O-Atom in der Gasphase.

Nur durch hohe Sauerstoffdosen bei Temperaturen von einigen hundert °C lassen sich auch im Vakuum höhere Bedeckungen erzielen. Als geordnete Strukturen wurden eine $O(2 \times 2)$ -Phase mit 3 O-Atomen pro Einheitszelle ($3O(2 \times 2)$) [94] und eine $O(1 \times 1)$ -Phase gefunden [95]². Als alternative Präparationsmethode dieser Phasen wird in der Literatur der Einsatz stärkerer Oxidationsmittel wie NO_2 erwähnt [96].

Tabelle 5.1 fasst die geordneten Sauerstoffphasen und die zugehörigen Bindungsenergien des Sauerstoffs in diesen Phasen zusammen. Die angegebenen DFT-Werte aus der Arbeit von Kim et al. [70] liegen etwas höher als frühere experimentelle und theoretische Werte [66, 67, 68, 69], sind aber direkt vergleichbar mit den Bindungsenergien auf der $RuO_2(110)$ -Oberfläche aus Tabelle 4.1. Es zeigt sich dabei deutlich, dass der Sauerstoff auf der Metalloberfläche wesentlich stärker gebunden ist als auf dem Oxid: In Thermodesorptionsspektren verlassen diese Sauerstoff-Spezies die Oberfläche erst oberhalb von 1200 K.

5.2 Probenpräparation und Experiment

Für die Experimente wurde ein Ru(0001)-Einkristall verwendet, der durch wiederholte Zyklen von Argon-Ionen-Beschuss³, Heizen auf 1400 K und Oxidieren bei 700 K gereinigt wurde. Die Qualität der Oberfläche wurde mit LEED und Auger-Spektroskopie kontrolliert. Mit Auger-Spektroskopie konnten bereits nach ca. 30 Zyklen keine wesentlichen Verunreinigungen mehr festgestellt werden. Abb. 5.2 zeigt ein solches Augerspektrum, das bei einer Anregungsenergie von 1.7 keV aufgenommen wurde. Auf die Probe wurde zuvor bei Raumtemperatur eine Dosis von ca. 20 L O_2 dosiert, was zu den schwachen Peaks im Bereich 530–570 eV führt.

Es bleibt anzumerken, dass Kohlenstoff auf Ruthenium mit Augerspektroskopie nur schwer nachzuweisen ist, weil das Kohlenstoffsignal mit dem Rutheniumsignal bei 308 eV

²Auf der gestuften Ru(0001)-Oberfläche beobachtet man für sehr hohe Dosen Sauerstoff (>6000 L auch bei Raumtemperatur eine $O(1 \times 1)$).

³ $p = 2 - 5 \cdot 10^{-7}$ mbar Hintergrunddruck mit Gaszufuhr direkt in die Ionenkanone, 1000 eV, 5 μ A Probenstrom

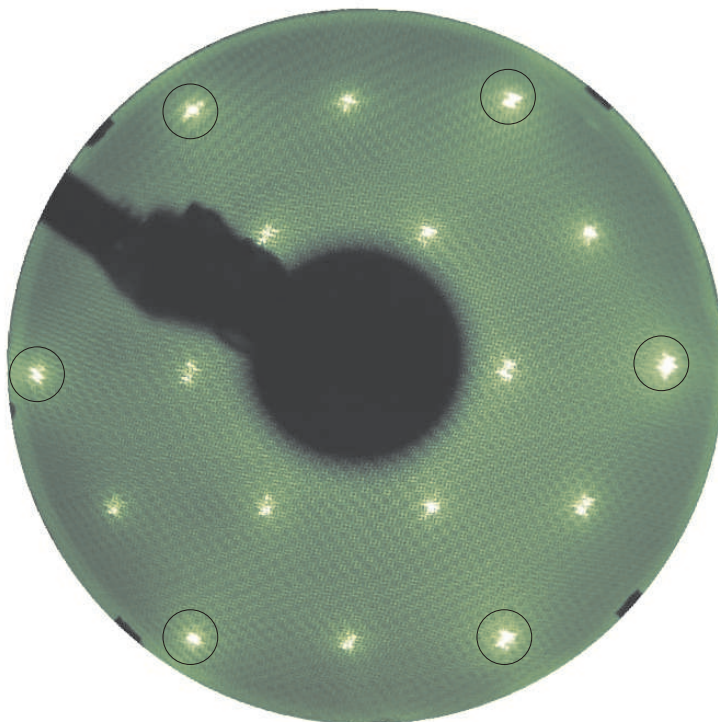


Abbildung 5.1: LEED-Aufnahme einer 2×2 -Struktur mit $E_{el}=79$ eV. Die Grundgitterreflexe sind mit Kreisen kenntlich gemacht.

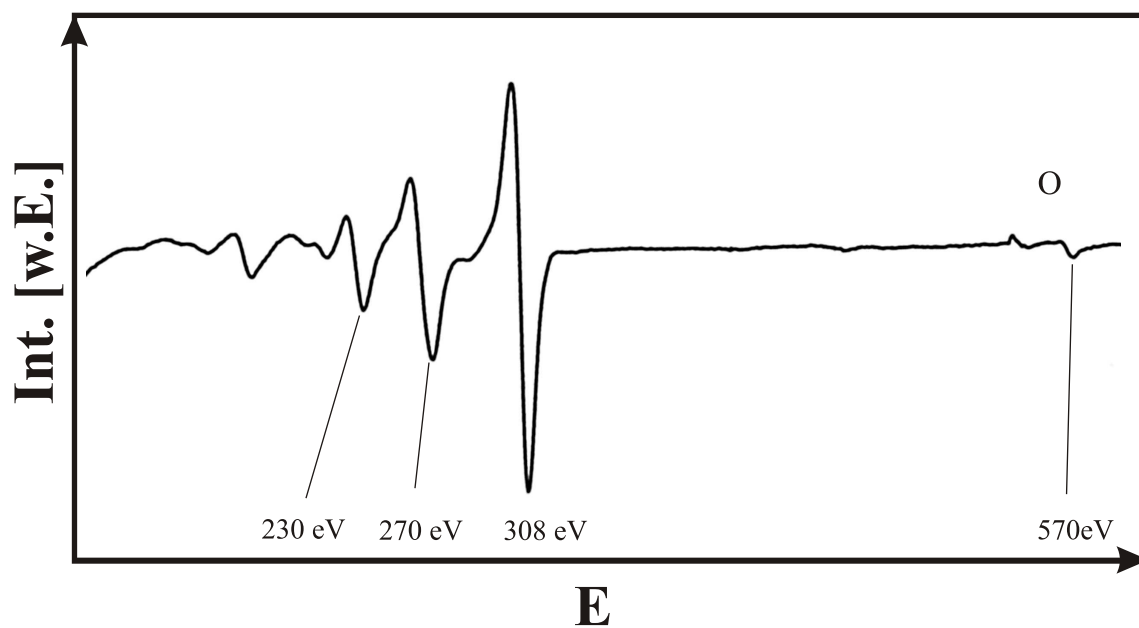


Abbildung 5.2: Augerspektrum einer zuvor bei Raumtemperatur mit 20 L Sauerstoff begasten Ru(0001)-Oberfläche. Die beiden Peaks zwischen 530 eV und 570 eV sind auf Sauerstoff zurückzuführen. Das Spektrum wurde mit einem Lock-In-Verstärker und einer Anregungsenergie von 1.7 keV aufgenommen.

zusammenfällt⁴. Als Maß für die Kohlenstoffkontamination wurde die Symmetrie des Peaks herangezogen. Auf der saubereren Oberfläche wurde als Ausgangspunkt für die STM-Messungen unter LEED-Kontrolle bei Raumtemperatur ein Sauerstoffadsorbat mit einem (2×2) -Beugungsbild präpariert, wie es Abb. 5.1 zeigt.

Die so präparierte Probe wurde in die STM-Kammer transferiert, dort zunächst im UHV abgebildet und dann einer Sauerstoffatmosphäre von einigen hundert Millibar ausgesetzt. In dieser Sauerstoffatmosphäre wurden dann weitere STM-Aufnahmen angefertigt.

5.3 STM-Bilder der sauerstoffbedeckten Oberfläche im UHV

Die Einheitszelle von Ruthenium hat eine Höhe $c=4.28 \text{ \AA}$ in $\langle 0001 \rangle$ -Richtung und eine Seitenlänge des Hexagons von $a=2.71 \text{ \AA}$ [97]. Da die Einheitszelle den Abstand zur übernächsten Lage misst, erwartet man Stufenhöhen zwischen benachbarten Lagen von 2.14 \AA . Der Abstand der dichtgepackten Reihen auf den Terrassen beträgt entsprechend $(\sqrt{3}/2) \cdot a = 2.35 \text{ \AA}$ und der der Atome innerhalb der dichtgepackten Reihen 2.71 \AA .

Abbildung 5.3 zeigt zwei STM-Bilder im UHV bei verschiedenen Sauerstoffbedeckungen. Im oberen Bild (5.3 a) ist $0.25 < \theta < 0.5$: Inseln mit einer $O(2 \times 2)$ -Struktur koexistieren mit Bereichen, in denen eine $O(1 \times 2)$ -Struktur vorliegt. Im unteren Bild (5.3 b) ist die Sättigungsbedeckung $\theta = 0.5$ erreicht, und es hat sich eine geschlossene $O(1 \times 2)$ -Struktur herausgebildet. Wie in Abschnitt 5.1 erwähnt, existieren auf Ru(0001) entsprechend der hexagonalen Symmetrie drei Rotationsdomänen, die um 120° zueinander gedreht sind. Zwei solche Domänen grenzen im gezeigten Bild aneinander. Dabei ist die eine Domäne auch entlang der dichtgepackten Reihen atomar aufgelöst, die andere nicht. Eine Bestimmung der atomaren Abstände in dieser gut aufgelösten Rotationsdomäne unter Verwendung der Piezo-Eichung aus den Messungen an Gold ergibt folgende Resultate: Für den Abstand der Atome entlang der dichtgepackten Reihen erhält man einen Wert von $(2.9 \pm 0.2) \text{ \AA}$, für den Abstand der Sauerstoffreihen in dieser (1×2) -Struktur einen Wert von $(5.0 \pm 0.3) \text{ \AA}$ ⁵. Beide Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den erwarteten Abständen überein.

Die in der oberen Rotationsdomäne abgebildeten Defekte sind typisch und werden gegen Ende des Kapitels genauer diskutiert.

⁴Die gemessenen Peakpositionen sind gegenüber den Literaturwerten um ca. 40 eV zu höheren Energien verschoben.

⁵Die Fehler hier beziehen sich nur auf die Messgenauigkeit und die Verzerrung für dieses Bild. Messungen der Abstände an größeren Bildern haben kleinere Fehler und liefern für die Abstände der Sauerstoffreihen Werte von 4.8 \AA . Entlang der dichtgepackten Reihen sind sie allerdings nicht atomar aufgelöst.

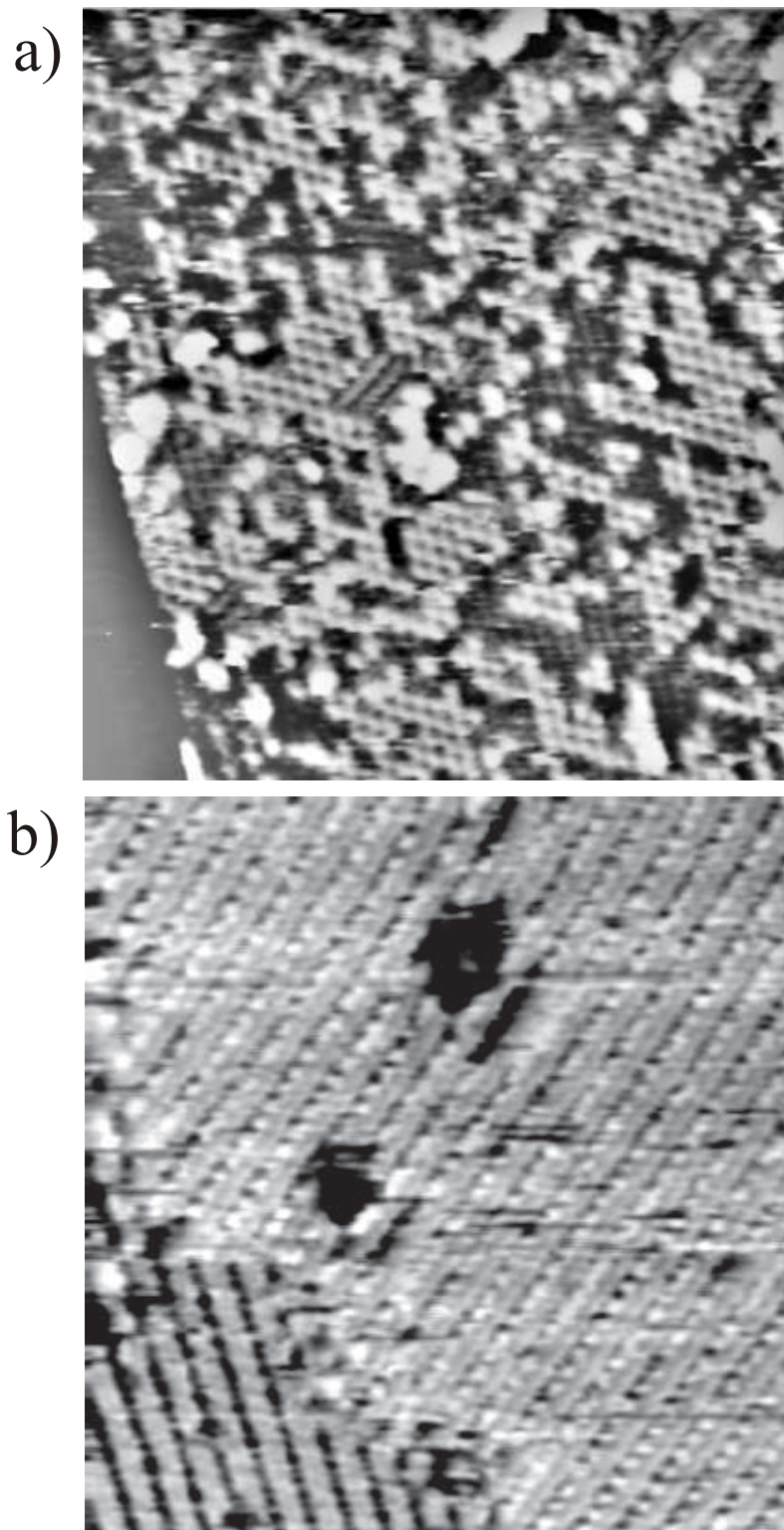


Abbildung 5.3: STM-Aufnahmen der sauerstoffbedeckten Ru(0001)-Oberfläche im UHV a) bei einer Bedeckung $\theta < 0.5$ ML ($200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$, Tunnelparameter: 0.4 V, 0.24 nA) und b) bei einer Bedeckung $\theta = 0.5$ ML ($100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$, Tunnelparameter: 0.2 V, 0.8 nA)

5.4 Übergang zu hohen Drücken: In-situ-Abbildung der $O(1 \times 1)$

Um das Verhalten bei höheren Sauerstoffdrücken zu studieren, wurde nach Auflösung der (1×2) im UHV das Schiebeventil zwischen STM-Zelle und den Pumpen geschlossen und die Kammer bei zurückgezogener Tunnelspitze bis zum gewünschten Druck mit Sauerstoff gefüllt. Da der Sauerstoff zum Ausfrieren von Verunreinigungen durch eine Flüssig-Stickstoff-Falle geleitet wurde und somit kalt war, wurde anfangs eine starke thermische Drift der Piezokeramiken beobachtet. Atomare Auflösung wurde aber nach Abklingen dieses Effekts leicht erzielt.

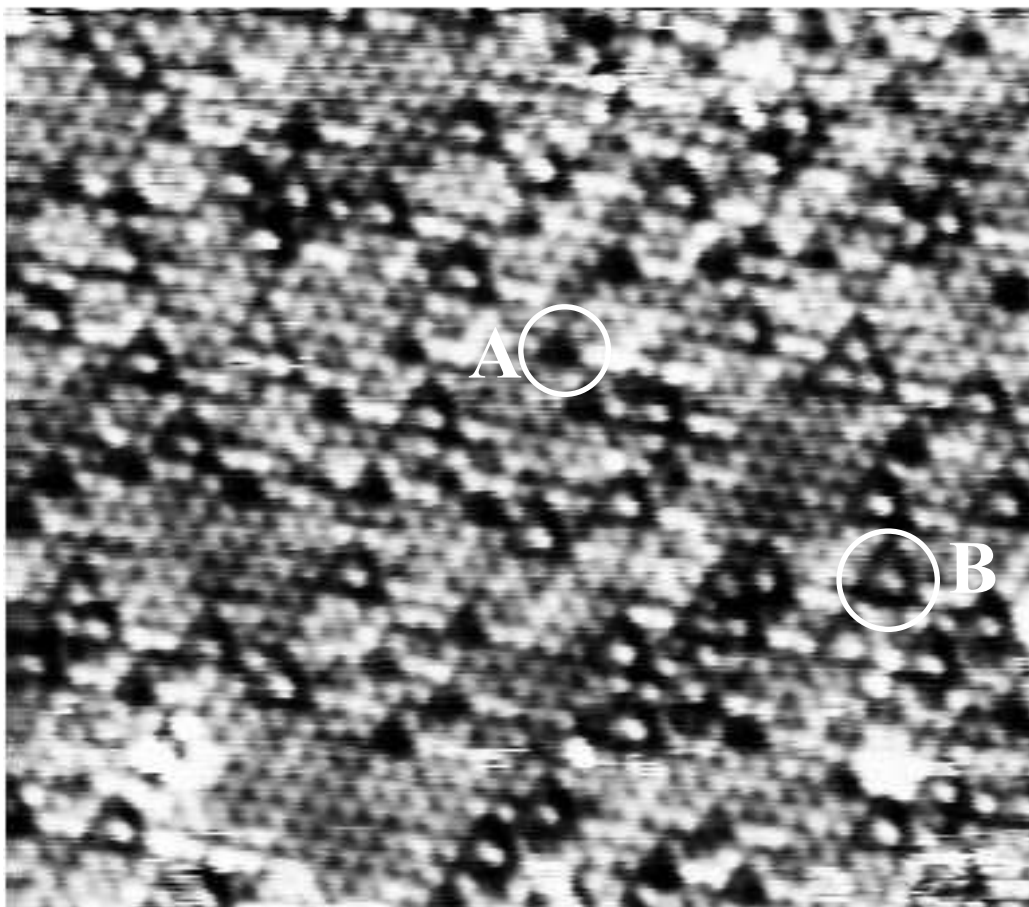


Abbildung 5.4: STM-Aufnahme ($100 \text{ \AA} \times 80 \text{ \AA}$, 0.3 V, 80 nA) der Ru(0001)-Oberfläche in einer Sauerstoffatmosphäre von 200 mbar bei Raumtemperatur. Es gibt zwei Defektarten A und B, die als Leerstellen bzw. Kohlenstoffatome interpretiert werden.

Abb. 5.4 zeigt eine atomar aufgelöste Aufnahme bei einem Sauerstoffdruck von 200 mbar⁶. Es liegt durchgängig eine hexagonale (1×1) -Phase vor. Der Tunnelstrom ist bei diesem Bild sehr hoch gewählt (80 nA), so dass es nicht von vorneherein klar ist,

⁶Ein Druck von ca. 200 mbar wurde in den meisten Experimenten verwendet, um mit Experimenten an Luft vergleichen zu können.

ob nicht statt des Sauerstoffs das Substrat abgebildet wird. Allerdings wurde über einen weiten Bereich von Tunnelparametern bei hohen Drücken ausschließlich eine (1×1) -Phase beobachtet. Außerdem wurden nach Abpumpen der Sauerstoffatmosphäre und Rücktransfer der Probe in die Präparationskammer im LEED nur die (1×1) -Reflexe beobachtet, während im Augerspektrum ein erhöhter Sauerstoffpeak gemessen wurde. Es kann also mit Sicherheit davon ausgegangen werden, daß Sauerstoff bei Raumtemperatur auf Ru(0001) eine (1×1) -Phase bildet.

5.5 Analyse der Defektdichte

Die (1×1) -Struktur in Abb. 5.4 ist nicht komplett dicht, sondern wird von zwei Arten von Defekten unterbrochen: dunklen, dreieckigen Fehlstellen (Typ A) und hellen Erhöhungen, die in der Mitte einer dreieckigen Vertiefung sitzen (Typ B). Beide Arten von Defekten treten sowohl vereinzelt als auch agglomeriert auf und scheinen immobil zu sein. Ein Auszählen beider Defektsorten ergibt eine Gesamtdichte von $(9 \pm 1)\%$ der Gitterplätze. Auf den ersten Blick scheint keine der beiden Defektsorten vergleichbar mit den Defekten im UHV (Abb. 5.3 b) zu sein. Es zeigt sich jedoch, dass dies am momentanen Zustand der Spitze liegt⁷: Abb. 5.5 zeigt eine Situation, in der sich der Zustand der Spitze zwischen Hin- und Rückscan geändert hat. Im oberen Bild erscheinen die Defekte vom Typ A und B wie in Abb. 5.4. Im unteren Bild werden die selben Defekte ganz anders abgebildet:

⁷Es ist vorstellbar, dass die Spitze leicht oxidiert ist.

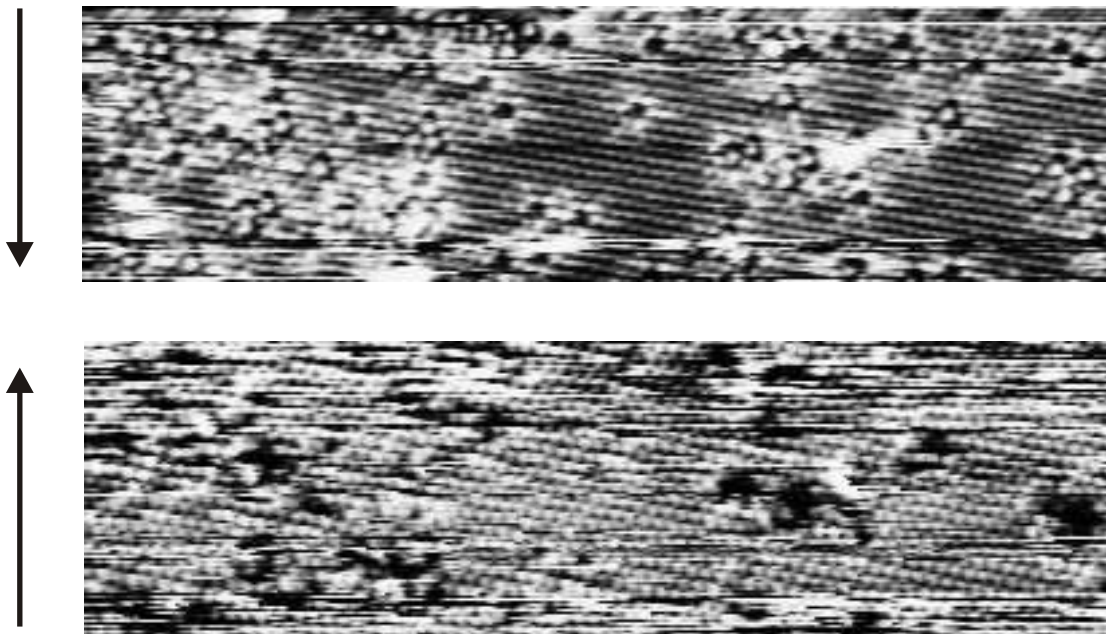


Abbildung 5.5: Hin- und Rückscan der selben Stelle bei 200 mbar Sauerstoff (Größe der STM-Aufnahme: ca. $200 \text{ \AA} \times 60 \text{ \AA}$). Durch eine Änderung des Spitzenzustands werden die Defekte unterschiedlich abgebildet.

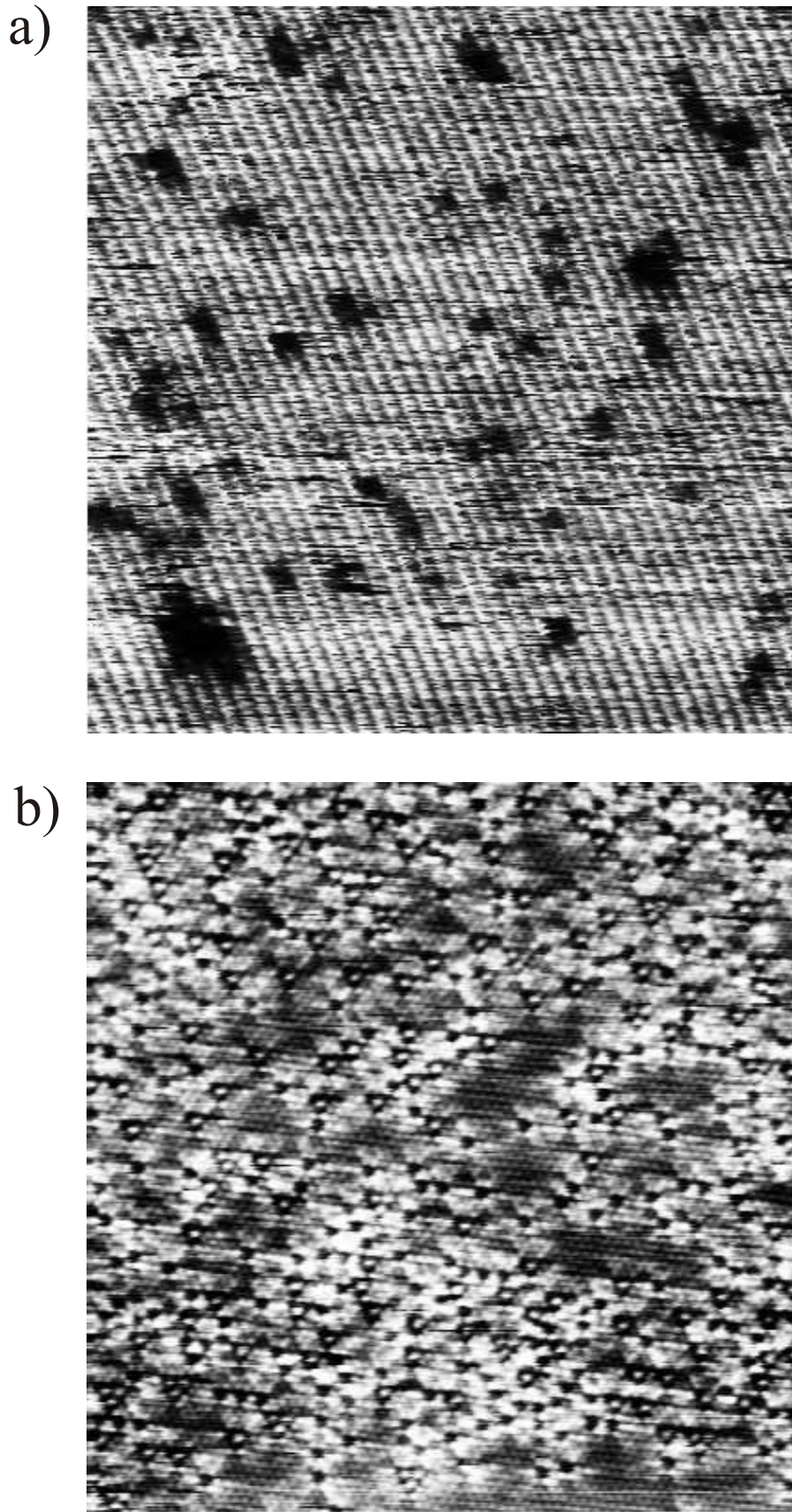


Abbildung 5.6: STM-Aufnahmen ($200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$) der Ru(0001)-Oberfläche a) mit 0.5 ML Sauerstoff bedeckt im UHV (Tunnelparameter: 0.4 V, 8 nA) und b) in 500 mbar Sauerstoff (Tunnelparameter: 0.2 V, 80 nA).

Typ A wird fast gar nicht aufgelöst, während Typ B als Vertiefung erscheint. In diesem Spitzenzustand können die Defekte vom Typ B mit den Defekten unter UHV-Bedingungen identifiziert werden. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei diesen Fremdatomen um Kohlenstoff, da die Augerspektren noch geringe Mengen von Kohlenstoff auf der Oberfläche vermuten lassen.

Abb. 5.6 zeigt zwei etwa gleich grosse Ausschnitte der Ru(0001)-Oberfläche einmal mit 0.5 ML Sauerstoff bedeckt im UHV (Abb. 5.6 a) und einmal in einer Sauerstoffatmosphäre von 500 mbar (Abb. 5.6 b). Auch bei diesem im Vergleich zu Abb. 5.4 mehr als doppelt so hohen Druck beträgt die Gesamtdefektdichte in Abb. 5.6 b ($8.5 \pm 1\%$) und hängt damit nicht merklich vom Druck ab. Eine genauere Auswertung getrennt nach Defekttypen ergibt für Abb. 5.6 b) einen Anteil von ($1.4 \pm 0.3\%$) für Typ B und ($7.1 \pm 0.9\%$) für Typ A.

Im Vergleich dazu beträgt die Defektdichte in Abb. 5.6 a) ($1.2 \pm 0.3\%$). Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Anteil der Defekte vom Typ B bei hohen Drücken überein. Es kann also festgehalten werden, dass sich der Anteil dieser Defekte beim Übergang von UHV zu Atmosphärendruck nicht merklich erhöht.

Die Defekte vom Typ A lassen sich am einfachsten als Leerstellen in der $O(1 \times 1)$ -Phase interpretieren. Die Dreiecksgestalt spiegelt dabei die dreizählige Symmetrie des hcp-Platzes wider. Da der Sauerstoff in der $O(1 \times 1)$ -Phase bzgl. O_2 in der Gasphase mit $E \approx 4 - 5$ eV gebunden ist, erwartet man bei einer angenommenen Versuchsfrequenz von $\sigma = (10^{13} - 10^{16})$ Hz bei Raumtemperatur eine Desorptionsrate r_{des} von

$$r_{des} = \sigma \cdot e^{-\frac{E}{kT}} < 10^{-60} \text{ s}^{-1}.$$

Da es praktisch keine Desorption gibt, müßte die Oberfläche angesichts der immensen Zahl auftreffender Sauerstoffmoleküle praktisch defektfrei sein. Die beobachtete Leerstellendichte ist demnach auf andere Ursachen zurückzuführen. Die ca. 7% Leerstellen kommen dadurch zustande, dass beim Übergang von der $3O(2 \times 2)$ zur $O(1 \times 1)$ immer einzelne Leerstellen übrigbleiben, auf denen ein Sauerstoff nicht mehr dissoziativ adsorbieren kann.

5.6 Diskussion

Es wurde gezeigt, daß Sauerstoff auf Ru(0001) bei hohen Drücken und Raumtemperatur eine $O(1 \times 1)$ -Phase bildet, im Gegensatz zu Ultrahochvakuumbedingungen, wo bei Raumtemperatur maximal eine $O(1 \times 2)$ beobachtet wird. Diese $O(1 \times 1)$ -Struktur bleibt auch nach Abpumpen der Atmosphäre erhalten, wie die angesprochenen LEED-Untersuchungen zeigen. Dieses Verhalten bestätigt die Annahme, dass es sich bei der Sättigung im UHV um einen kinetischen Effekt handelt. Die $O(1 \times 1)$ -Struktur ist also thermodynamisch stabil, wie es auch durch die immer noch hohe berechnete Adsorptionsenergie nahegelegt wird. Die Bildungsrate ist jedoch bei niedrigen Drücken so gering, dass sie zu vernachlässigen ist.

Die $O(1 \times 1)$ -Bereiche in Abb. 5.4 weisen keine homogene Korrugation auf, sondern es hat den Anschein, dass es geringfügig dunklere Inseln gibt. Ob es sich dabei um ein Artefakt handelt oder ein Frühstadium der Oxidation (d.h. Einlagerung von Sauerstoff zwischen die erste und zweite Rutheniumlage) kann allerdings aufgrund der vorliegenden Daten nicht beurteilt werden und wird hier auch nicht weiter diskutiert.

Die Experimente in diesem Kapitel haben den Übergang zu einer Phase mit höherer Bedeckung gezeigt, ohne dass es zu einer erheblichen Zunahme von Fremdatomen auf der Oberfläche kommt. Obwohl die Fremdbestandteile selbst in den saubersten verfügbaren Gasen bei hohen Drücken enorm hohe Auftreffraten aufweisen, erlaubt die Apparatur somit die saubere Adsorption eines gewünschten Gases. Es kommt also in diesem Falle nicht zu einer Akkumulation von Verunreinigungen oder zu Wandeffekten (also zu Austauschprozessen mit an den Kammerwänden haftenden Spezies, die die Gasatmosphäre verunreinigen könnten). Damit ist das Hochdruck-STM prinzipiell einsatzfähig.